

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 803 194

(21) N° d'enregistrement national :

00 00018

(51) Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/02, A 61 K 7/42

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.01.00.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 06.07.01 Bulletin 01/27.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(72) Inventeur(s) : BONAVENTURE NICOLE, BRETON  
PHILIPPE et DESTREE ODILE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) NOUVEAUX DERIVES DE S-TRIAZINE, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITIONS LES  
CONTENANT ET LEURS UTILISATIONS.

(57) La présente invention concerne de nouveaux dérivés  
de s-triazine portant des groupements phénylbenzothiazoles  
ou benzothiazoles, leur procédé de préparation et leurs  
utilisations sous forme particulière en tant que filtres UV, no-  
tamment dans le domaine cosmétique.

Elle concerne également l'application de ces composés  
notamment à la protection de la peau et des cheveux contre  
le rayonnement ultraviolet.

FR 2 803 194 - A1



## NOUVEAUX DERIVES DE S-TRIAZINE, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITIONS LES CONTENANT ET LEURS UTILISATIONS

5

La présente invention concerne de nouveaux dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements phénylbenzothiazoles ou benzothiazoles, leur procédé de préparation et leurs utilisations sous forme particulière en tant que filtres UV, 10 notamment dans le domaine cosmétique.

La présente invention concerne également l'utilisation de ces nouveaux composés pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, ou pour la protection de toute autre matière sensible aux UV (verres minéraux 15 ou organiques, plastiques ou autre).

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour 20 des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

25

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV- 30 A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que la conservation de 35 l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

Ainsi, dans le but d'assurer une protection de la peau et des cheveux contre 40 l'ensemble du rayonnement UV qui soit la plus complète et la plus efficace possible, on utilise généralement dans la fabrication des compositions antisolaires des associations de filtres actifs dans l'UV-A et de filtres actifs dans l'UV-B.

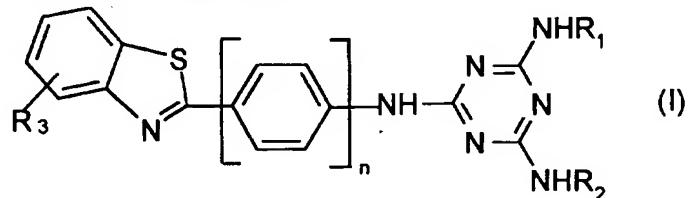
On connaît dans l'art antérieur des dérivés insolubles de s-triazine portant des 45 groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles sous forme particulière en tant que filtres UV, notamment dans le domaine cosmétique. Ces composés sont capables d'absorber à la fois dans l'UV-A et l'UV-B. Cependant ils présentent l'inconvénient d'être colorés du fait qu'ils absorbent également les radiations UV

dans le domaine du visible (longueurs d'onde supérieures à 400nm) et de limiter les possibilités de les utiliser dans des produits solaires.

5 Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a maintenant découvert de nouveaux dérivés de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles, capables d'absorber à la fois dans l'UV-A et l'UV-B et incolores. La Demanderesse a constaté que les composés s-triazine conformes à l'invention permettent d'obtenir une forte filtration sur tout le domaine UV-B ainsi que sur le domaine UV-A tout en absorbant pas au-dessus de 400 nm.

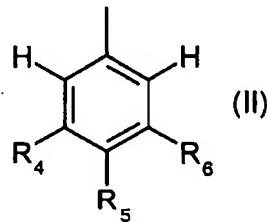
10 Cette découverte est à la base de l'invention.

15 Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouveaux composés répondant à la formule suivante (I) :

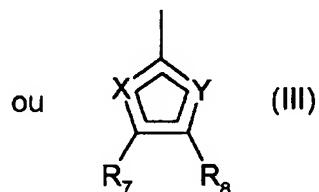


dans laquelle :

20 - le radical  $R_3$  désigne un radical alkyle ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , linéaire ou ramifié,  
 - les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , différents entre eux, désignent des radicaux de formule (II) ou (III) suivante :



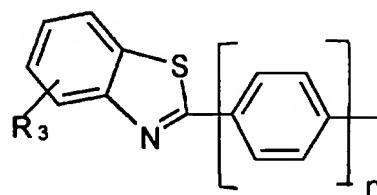
(II)



(III)

dans laquelle

25 -  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, alcoxy ou alcoxycarbonate en  $C_1-C_8$  linéaire ou ramifié ou bien peuvent former ensemble un cycle aromatique ou non-aromatique fusionné (tel que par exemple phényle, benzyle, naphtyle) ou un hétérocycle à 5 chaînons (tel que par exemple benzothiazole, thiazole, furane, oxazole, thiadiazole, );  
 -  $R_7$ ,  $R_8$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que les radicaux  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  ;  
 -  $n$  est 0 ou 1 ;  
 - X et Y, identiques ou différents désignent un atome d'oxygène, de souffre, d'azote ou de carbone ; sous réserve que  $R_1$  et  $R_2$  soient différents du groupe de structure :



où R<sub>3</sub> et n ont les mêmes significations indiquées ci-dessus.

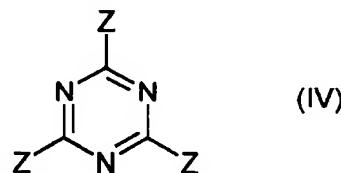
5 Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, différents, désignent le reste d'une des amines suivantes :

2-4(aminophényl)-6-méthyl-benzothiazole ; 2-amino-4-(1-naphtyle)thiazole ; 2-amino-4-(2-naphtyle)thiazole ; 2-amino 4-méthoxybenzothiazole ; 2-amino 4-tertiobutylthiazole ; 2-amino 6-méthoxybenzothiazole ; 4-(1,3-oxazole-5-yl)-aniline ; 4-(4-aminophényl)-1,2,3-thiadiazole ; 4-(4-méthoxy-phényl)-2-amino-thiazole ; 4-phényl-m-anisidine ; 2-amino-5-éthoxycarbonyl-4-phényl-thiazole ; 6-méthoxy 2-amino benzothiazole ; 3,5-diméthoxy-aniline ; 4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-aniline ; 4-phénylaniline ; 2-aminothiazole ; 4-butoxy-aniline ; 15 4-(4-méthoxy-phényl)-2-amino-[2,5-H]-thiazole ; 6-méthoxy-2-aminobenzothiazole ; 4-(2-méthyl 3-éthoxycarbonylfuran)-aniline

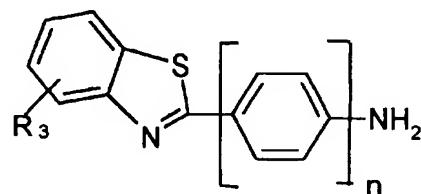
Ces nouveaux composés s-triaziniques peuvent être utilisés comme filtres solaires pour la peau humaine et les cheveux ainsi que comme agents protecteurs de 20 la lumière dans l'industrie de matériaux synthétiques tels que les plastiques, les verres, les textiles.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des 25 composés de formule (I) définis ci-avant consistant :

(a) dans une première étape à faire réagir un composé de formule (IV) suivante :



30 dans laquelle Z est un halogène en particulier le chlore ou le brome avec un dérivé aminé de benzothiazole ou un dérivé aminé de phénylbenzothiazole de formule (V) suivante :



35 où R<sub>3</sub> et n ont les mêmes significations indiquées ci-dessus ;

(b) dans une deuxième étape à faire réagir le composé résultant de l'étape (a) avec une amine  $R_1NH_2$  où  $R_1$  a les mêmes significations indiquées ci-dessus ;  
(c) dans une troisième étape à faire réagir le composé résultant de l'étape (b) avec une amine  $R_2NH_2$  où  $R_2$  a les mêmes significations indiquées ci-dessus.

5

Selon ce procédé de préparation :

- la première étape s'effectue en général à une température allant de -40°C à la température ambiante en présence d'un solvant aprotique dipolaire comme par exemple la N-méthylpyrrolidone et d'une base non-nucléophile comme la diisopropyléthylamine (DIPEA).
- la deuxième étape s'effectue en général à une température allant de 60°C à 80°C en présence du même solvant et de la même base non-nucléophile ;
- la troisième étape s'effectue en général à une température plus élevée allant de préférence de 100°C à 200°C en présence du même solvant et de la même base non-nucléophile.

Les composés dérivés aminés de benzothiazole ou de phénylbenzothiazole de formule (IV) conformes au procédé de l'invention sont connus et décrits et synthétisés dans par exemple : Pohloudek-Fabini, R.; Luess, K. D. *Arch. Pharm. (Paris)* 1966, 299(10), 866-77 ; Randvere, Fredrik. Fr. FR 1502178 19671118 ; Christmann, O.; Vilsmeier, W. DE 1916599 19701015 ; Dhal, P. N.; Achary, T. E.; Nayak, A. J. *Indian Chem. Soc.* 1974, 51(11), 931-3. De nombreux composés sont disponibles dans le commerce comme par exemple : 2-amino-4-methoxybenzothiazole (CAS : 5464-79-9), 2-amino-6-methoxybenzothiazole (CAS : 1747-60-0), 2-amino-5,6-dimethylbenzothiazole (CAS : 29927-08-0), 2-(4-aminophenyl)-6-methylbenzothiazole (CAS : 92-36-4), 2-(4-aminophenyl)-6-methylbenzothiazole-7-acide sulphonique (CAS : 130-17-6), 4-benzothiazol-2-yl-phenylamine (CAS : 6278-73-5).

30 Comme exemples de dérivés aminés de benzothiazole ou de dérivés aminés de phénylbenzothiazole de départ, on peut utiliser par exemple :

- la 4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-aniline ;
- la 6-méthoxy 2-aminobenzothiazole
- la 6-méthoxy 2-benzothiazolyl-amine

35

De nombreux composés  $R_1NH_2$  et  $R_2NH_2$  sont disponibles dans le commerce et connus dans la littérature scientifique comme par exemple :

La cyclopropylamine (CAS : 765-30-0), la paratoluidine (CAS : 106-49-0), la 3,5-dimethylaniline (CAS : 108-69-0), la 3,4-dichloroaniline (CAS : 95-76-1).

40 Comme exemples d'amines  $R_1NH_2$  et  $R_2NH_2$ , on peut utiliser par exemple : la 3,5-diméthoxy-aniline (CAS : 10272-07-8); la 4-phénylaniline (CAS : 92-67-1); le 2-aminothiazole (CAS : 96-50-4) ; la 4-butoxy-aniline (CAS : 4344-55-2) ; 4-(4-méthoxy-phénol)-2-amino-[2,5-H]-thiazole (CAS : 2104-04-3) ; la 4-(2-méthyl-3-éthoxycarbonylfuran)-aniline (CAS : 175276-70-7) , la 2-amino-4-(1-naphtyl)thiazole (CAS : 56503-96-9), 2-amino-4-(2-naphtyl)thiazole (CAS : 21331-43-1), 2-amino-4-tert-butylthiazole (CAS : 74370-93-7).

Parmi les composés de formule (I) conformes à l'invention, on peut citer plus particulièrement :

la N-biphényl-4-yl-N'-(4-butoxy-phényl)-N''-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-[1,3,5]triazine-2,4,6-triamine ;

5 la N-(4-butoxy-phényl)-N'-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-N''-thiazol-2-yl-[1,3,5]triazine-2,4,6-triamine ;

10 la N-(4-butoxy-phényl)-N'-[4-(4-méthoxy-phényl)-2,5-dihydro-thiazol-2-yl]-N''-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-[1,3,5]triazine-2,4,6-triamine ;

15 la 5-[4-[4-(4-Butoxy-phénylamino)-6-(6-méthoxy-benzothiazol-2-ylamino)-[1,3,5]triazin-2-ylamino]-phényl]-2-méthyl-furan-3-éthoxycarbonyle ;

Ces nouveaux dérivés de s-triazine peuvent être utilisés comme filtres UV pour la protection solaire de la peau humaine et des cheveux. Ils peuvent également être utilisés comme agents photoprotecteurs de la lumière dans l'industrie des plastiques, des textiles, du verre (emballage, verres optiques, notamment pour lunetterie) et autres matériaux industriels.

25 La présente invention a pour objet une composition destinée à protéger une matière sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire, comprenant une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I).

30 Plus particulièrement, lorsque la matière sensible à protéger est la peau et/ou les cheveux, cette composition se présente sous la forme d'une composition cosmétique comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I).

35 Le ou les composés de formule (I) peuvent être présents dans la composition cosmétique selon l'invention dans des proportions comprises entre 0,1 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 15%.

40 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux ou comme composition antisolaire.

45 Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrophiles ou lipophiles, autres bien sûr que les deux filtres mentionnés ci-avant. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les

dérivés bis-benzoazolyle tels que ceux décrits dans les brevets EP-A-0669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de bis-hydroxyphénolbenzotriazole tels que ceux décrits dans les demandes US 5237071, US 5166355, GB-A-2303549, DE 19726184 et EP-A-893119 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères hydrocarbonés filtres et les silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665.

Comme exemples de filtres solaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer :

- 10 l'acide p-aminobenzoïque,  
le p-aminobzoate oxyéthyléné (25mol),  
le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,  
le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné  
le p-aminobenzoate de glycérol,
- 15 le salicylate d'homomenthyle,  
le salicylate de 2-éthylhexyle,  
le salicylate de triéthanolamine,  
le salicylate de 4-isopropylbenzyle,  
le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- 20 le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,  
le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle,  
le diisopropyl cinnamate de méthyle,  
le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,  
le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,
- 25 l'anthranilate de menthyle,  
le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels,  
le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidèn-bornan-2-on-méthylsulfate,
- 30 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,  
le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,  
le 2,4-dihydroxybenzophénone,  
le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,  
le 2,2'-dihydroxy-4,4'diméthoxybenzophénone,
- 35 le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,  
le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,  
l'acide  $\alpha$ -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels solubles  
le 3-(4'-sulfo)benzylidèn-bornan-2-one et ses sels solubles,  
le 3-(4'méthylbenzylidène)-d,l-camphre,
- 40 le 3-benzylidène-d,l-camphre,  
l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels solubles,  
l'acide urocanique,  
la 2,4,6-tris-[ p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,  
la 2-[p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[ (p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-
- 45 1,3,5-  
triazine,  
la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy)]-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;  
le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl] benzyl-acrylamide,

l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylen-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles.

le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol], le composé (2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(methyl)phénol],

5 les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate

les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole tel que le Drometrizole Trisiloxane.

10 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

15 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

20

25 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidiifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

30

35 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly- $\alpha$ -oléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

40

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

45 Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthyl cellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, attachées intrinsèquement aux composés s-triazine conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. *J. Mol. Biol.* **1965**, 13, 238, FR2315991 et FR2416008).

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comportant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comportant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

5 10 La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) pour la fabrication de compositions destinées à protéger des matériaux sensibles au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.

15 La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

20 Ces matériaux photosensibles peuvent être des matériaux industriels notamment des verres organiques et/ou minéraux, des matières plastiques, des textiles.

25 Les composés de l'invention peuvent être appliqués en quantité efficace sur la surface desdits matériaux synthétiques photosensibles ou bien être incorporés directement dans lesdits matériaux synthétiques.

30 La présente invention a donc également pour objet un procédé de protection de d'un matériau industriel photosensible, contre les effets néfastes des rayonnements UV, en particulier du rayonnement solaire consistant à incorporer dans le-dit matériau une quantité efficace d'un composé de formule (I) ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I).

35 Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé de protection peut consister à appliquer une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition à la surface dudit matériau synthétique photosensible.

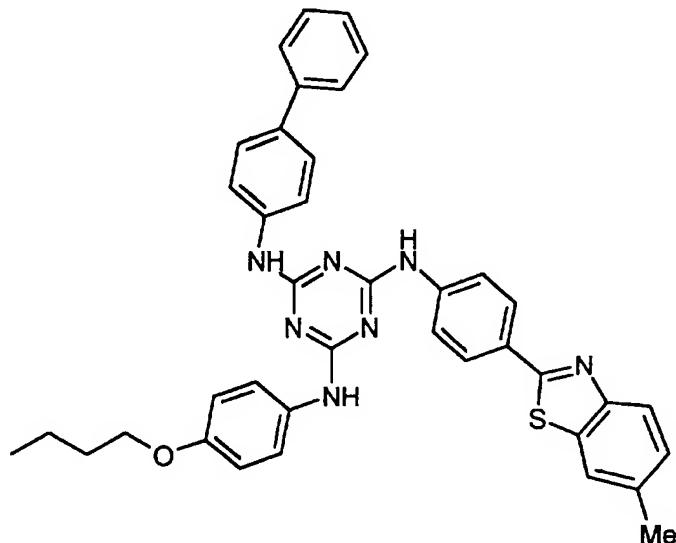
40 La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) pour la fabrication de vernis destinés à protéger ces matériaux industriels photosensibles en particulier vis à vis du rayonnement ultraviolet, et plus particulièrement du rayonnement solaire.

45 La présente invention a donc également pour objet un procédé de protection d'un matériau industriel contre les effets néfastes des rayonnements UV, en particulier du rayonnement solaire consistant à appliquer sur la surface dudit matériau une quantité efficace d'un composé de formule (I) ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I).

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

**EXEMPLE 1 :**

5 Préparation de la N-bisphényl-4-yl-N'-(4-butoxy-phényl)-N''-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-[1,3,5]-triazine-2,4,6-triamine :

***Première étape :***

10 A une solution de 4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-aniline (dérivé benzo-phénylthiazole aminé de formule (V)) (0.1mM) et de diisopropylethylamine (0.1mM) dans 1.1 ml de N-méthylpyrrolidone à -30°C est ajouté une solution de chlorure de cyanuryle (0.1mM, 100µl) dans la N-méthylpyrrolidone. Le mélange est laissé revenir à température ambiante en 3 heures.

***Deuxième étape :***

15 A la solution précédemment obtenue est ajoutée une solution de diisopropylethylamine (0.1mM, 100µl) dans la N-méthylpyrrolidone et une solution de 4-phénylaniline (amine R<sub>1</sub>NH<sub>2</sub>) (0.1mM, 1ml). Le mélange est chauffé sous agitation à +80°C pendant 3 heures.

***Troisième étape :***

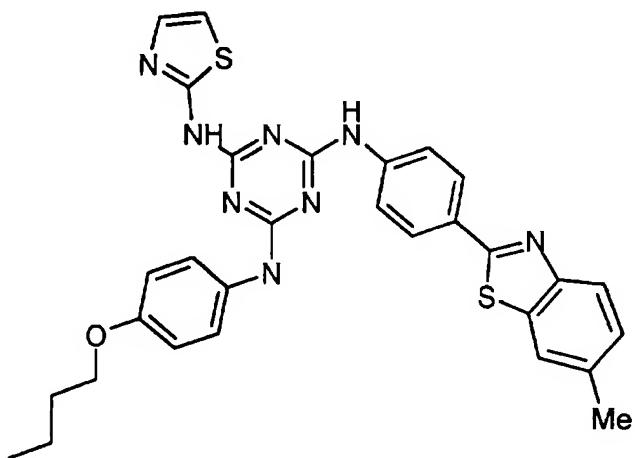
20 A la solution obtenue à l'étape 2, une solution de 4-butoxyaniline (amine R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) (0.1mM, 1ml) et de diisopropyléthylamine (0.1mM, 100µl) dans la N-méthylpyrrolidone est ajoutée. Le mélange est chauffé sous agitation à +130°C pendant 3 heures. Le mélange est refroidi à température ambiante, jeté sur 10 ml de glace, agité 2 heures puis filtré sur verre fritté. Le solide est repris dans 5 ml de méthanol, agité 1 heure puis filtré sur verre fritté.

25 30 Les spectres de masse sont conformes à la structure attendue

- Spectre d'absorption UV (eau/acétonitrile) :  $\lambda_{1\max} = 301 \text{ nm}$   $\lambda_{2\max} = 343 \text{ nm}$

**EXEMPLE 2 :**

5 Préparation de la N-(4-butoxy-phényl)-N'-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-N''-thiazol-2-yl-[1,3,5]-triazine-2,4,6-triamine



10 On procède dans les mêmes conditions opératoires indiquées dans l'exemple 1 avec les produits de départ suivants :

Composé aminé de formule (V) : 4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-aniline  
 Amine R<sub>1</sub> NH<sub>2</sub> : 2-aminothiazole  
 Amine R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> : 4-butoxy-aniline

15

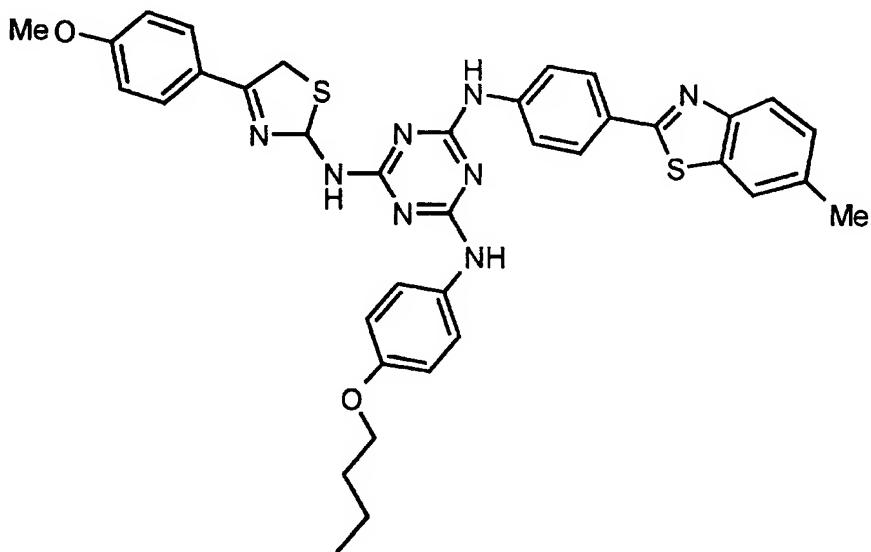
Les spectres de masse sont conformes à la structure attendue

- Spectre d'absorption UV (eau/acétonitrile) :  $\lambda_{1\max} = 290,1\text{nm}$   $\lambda_{2\max} = 341,1\text{nm}$

**EXEMPLE 3 :**

Préparation de la N-(4-butoxy-phényle)-N'-(4-(4-méthoxy-phényle)-[2,5-H]-thiazol-2-yl)-N''-(4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényle)-[1,3,5]triazine-2,4,6-triamine :

5



On procède dans les mêmes conditions opératoires indiquées dans l'exemple 1 avec les produits de départ suivants :

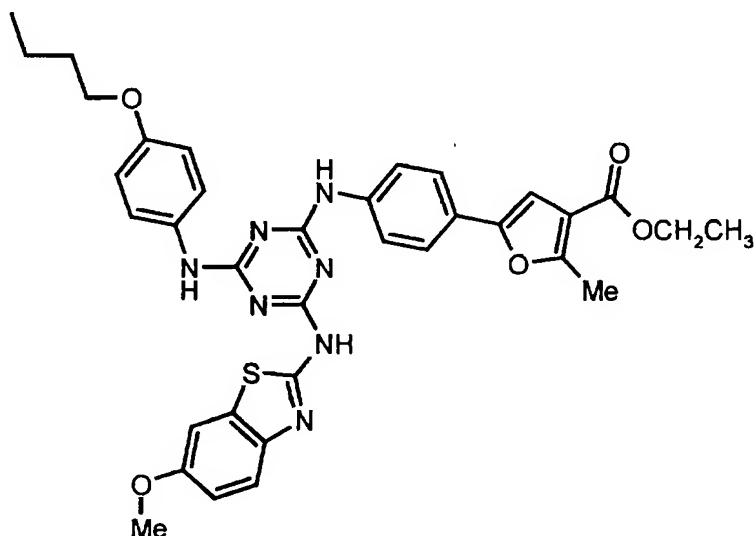
10 Composé aminé de formule (V) : 4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-aniline  
 Amine  $R_1 NH_2$ : 4-(4-méthoxyphényle)-2-amino-[2,5-H]-thiazole  
 Amine  $R_2 NH_2$  : 4-butoxyaniline

15 Les spectres de masse sont conformes à la structure attendue

- Spectre d'absorption UV (eau/acétonitrile) :  $\lambda_{1\max} = 279 \text{ nm}$   $\lambda_{2\max} = 343,5 \text{ nm}$

**EXEMPLE 4 :**

5 Préparation de la 5-[4-[4-(4-butoxy-phénylamino)-6-(6-méthoxy-benzothiazol-2-ylamino)-[1,3,5]triazin-2-yl-amino]-phényle]-2-méthyl-furan-3-éthoxycarbonyle :



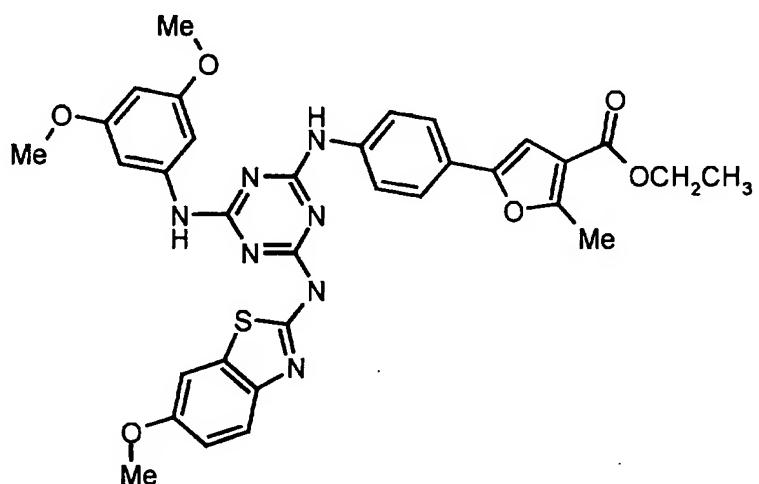
10 On procède dans les mêmes conditions opératoires indiquées dans l'exemple 1 avec les produits de départ suivants :  
 Composé aminé de formule (V) : 6-méthoxy-2-aminobenzothiazole  
 Amine R<sub>1</sub> NH<sub>2</sub> : 4-(2-méthyl 3-éthoxycarbonylfuran)-aniline  
 Amine R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> : 4-Butoxyaniline.

15 Spectre UV (éthanol) :  
 $\lambda_{1\max} = 316\text{nm}$  et  $\epsilon_1 = 26800 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  |  
 $\lambda_{2\max} = 334\text{nm}$  et  $\epsilon_2 = 18000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  |

20 Le spectre RMN <sup>1</sup>H obtenu est en accord avec la structure attendue.

**EXEMPLE 5 :**

5 Préparation de la 5-[4-[4-(3,5-Diméthoxy-phénylamino)-6-(6-méthoxy-benzothiazol-2-ylamino)-[1,3,5-triazin-2-ylamino]-phényl]-2-méthyl-furan-3-éthoxycarbonyle :



10 On procède dans les mêmes conditions opératoires indiquées dans l'exemple 1 avec les produits de départ suivants :  
 Composé aminé de formule (V) : 6-méthoxy 2-benzothiazolyl-amine  
 Amine  $R_1 NH_2$  : 4-(2-méthyl 3-éthoxycarbonylfuran)-aniline.  
 Amine  $R_2 NH_2$  : 3,5-Diméthoxyaniline

15 Les spectres de masse sont conformes à la structure attendue.  
 - Spectre d'absorption UV (eau/acetonitrile) :  $\lambda_{max} = 333,9$  nm

**EXEMPLES DE FORMULATIONS****Exemple A**

COMPOSITION (émulsion H/E)	% en poids
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stéarylque (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	1.5
Poly diméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	5
Polydimethyl/methylsiloxane oxyethylene oxypropylene en Solution à 10 % dans D5 ( DC 5225 C -DOW CORNING )	1
Poly méthylphényl (MIRASIL PTM - RHODIA CHIMIE )	3
Triéthanolamine	0.5
Methylene bis-(tetramethylbutyl hydroxyphenyl benzotriazole)	2.5
4-tert butyl 4'-méthoxy-dibenzoylméthane (Parsol 1789 -HOFFMANN LAROCHE)	1
Octocrylène (Uvinul N539-BASF)	8
Oxyde de titane (TITANIUM DIOXYDE MT-100 TV TAYCA)	2.5
Glycérine	4
N-bisphényl-4-yl-N'-(4-butoxy-phényl)-N''-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-[1,3,5]-triazine-2,4,6-triamine (selon exemple 1)	8
Phosphate d'alcool hexadécylique, sel de potassium (AMPHISOL K - HOFFMAN LAROCHE)	1
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.3
Hydroxypropyl méthyl cellulose (METHOCEL F4M -DOW CHEMICAL)	0.1
Triéthanolamine	qs pH :7
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée	qsp
	100

**Exemple B**

5

COMPOSITION (émulsion E/H)	% en poids
Poly diméthyl/méthylcétyl méthylsiloxane oxyéthyléné ( ABIL EM 90D - GOLDSCHMIDT )	2
Phényl triméthylsiloxy trisiloxane ( DOW CORNING 556 COSMETIC grade fluid - DOW CORNING )	3
Benzoate d'alcools en C12/C15 ( WITCONOL TN - WITCO )	8
Méthylène bis-(tetramethylbutyl hydroxyphenyl benzotriazole)	5
Drometizole trisiloxane	2
5-[4-[4-(3,5-Diméthoxy-phénylamino)-6-(6-méthoxy-benzothiazol-2-ylamino)-[1,3,5]triazin-2-ylamino]-phényl]-2-méthyl-furan-3- éthoxycarbonyle (selon exemple 5)	8
Oxyde de titane ( TITANIUM DIOXYDE MT100 TV - TAYCA )	3
Glycérine	5
Sulfate de magnésium	0.7
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

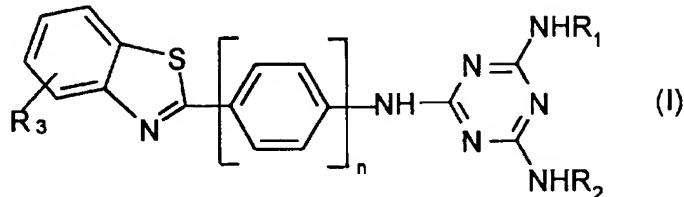
**Exemple C**

COMPOSITION (émulsion H/E)	% en poids
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	10
N-(4-butoxy-phényle)-N'-[4-(4-méthoxy-phényle)-[2,5-H]-thiazol-2-yl]-N''-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényle]-[1,3,5]triazine-2,4,6-triamine (selon exemple3)	8
Octocrylène (Uvinul N539 vendu par BASF)	5
4-tert butyl 4'-méthoxy-dibenzoylméthane (Parsol 1789 -HOFFMANN LAROCHE)	2
Copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyle ( C10 :C30 ) réticulé ( PEMULEN TR1 - GOODRICH )	0.75
Oxyde de titane ( TITANIUM DIOXYDE MT100 TV - TAYCA )	3
EDTA	0.1
Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (Mexoryl SX-CHIMEX)	0.5
Triéthanolamine	qs pH :7
Glycérine	5
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

## REVENDICATIONS

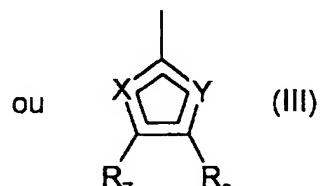
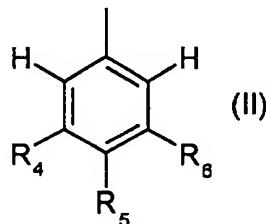
1. Composé de formule (I) suivante :

5



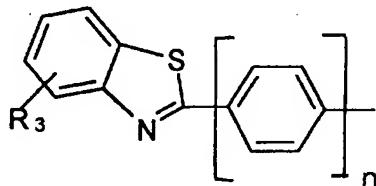
dans laquelle :

- le radical  $R_3$  désigne un radical alkyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié,
- 10 - les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , différents entre eux, désignent des radicaux de formule (II) ou (III) suivante :



dans laquelle

- 15 -  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, alcoxy ou alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linéaire ou ramifié ou bien peuvent former ensemble un cycle aromatique ou non-aromatique fusionné (tel que par exemple phényle, benzyle, naphtyle) ou un hétérocycle à 5 chaînons (tel que par exemple benzothiazole, thiazole, furane, oxazole, thiadiazole, ) ;
- 20 -  $R_7$ ,  $R_8$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que les radicaux  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  ;
- $n$  est 0 ou 1 ;
- X et Y, identiques ou différents désignent un atome d'oxygène, de souffre, d'azote ou de carbone ; sous réserve que  $R_1$  et  $R_2$  soient différents du groupe de structure :



où  $R_3$  et  $n$  ont les mêmes significations indiquées ci-dessus.

30

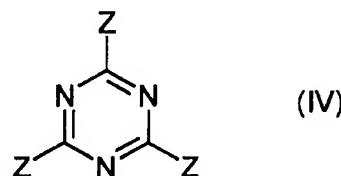
- 2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que dans la formule (I) les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , différents, désignent le reste d'une des amines suivantes :

2-(4-aminophényl)-6-méthyl-benzothiazole ; 2-amino-4-(1-naphtyle)thiazole ; 2-amino-4-(2-naphtyle)thiazole ; 2-amino 4-méthoxybenzothiazole ; 2-amino 4-tertio-butylthiazole ; 2-amino 6-méthoxybenzothiazole ; 4-(1,3-oxazole-5-yl)-anilino ; 4-(4-aminophényl)-1,2,3-thiadiazole ; 4-(4-méthoxy-phényl)-2-amino-thiazole ; 4-phényl-m-anisidine ; 2-amino-5-éthoxycarbonyl-4-phényl-thiazole ; 6-méthoxy 2-amino benzothiazole ; 3,5-diméthoxy-aniline ; 4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-aniline ; 4-phénylaniline ; 2-aminothiazole ; 4-butoxy-aniline ; 4-(4-méthoxy-phényl)-2-amino-[2,5-H]-thiazole ; 6-méthoxy-2-aminobenzothiazole ; 4-(2-méthyl 3-éthoxycarbonylfuran)-aniline

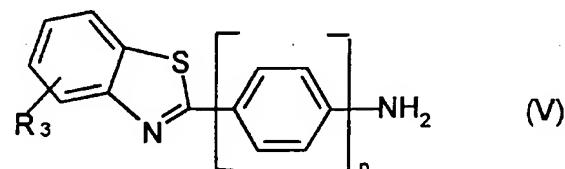
10 3. Composé selon la revendication 1 ou 2, choisi dans le groupe constitué par :

- la N-biphényl-4-yl-N'-(4-butoxy-phényl)-N''-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-[1,3,5]triazine-2,4,6-triamine ;
- 15 - la N-(4-butoxy-phényl)-N'-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-N''-thiazol-2-yl-[1,3,5]triazine-2,4,6-triamine ;
- la N-(4-butoxy-phényl)-N'-[4-(4-méthoxy-phényl)-2,5-dihydro-thiazol-2-yl]-N''-[4-(6-méthyl-benzothiazol-2-yl)-phényl]-[1,3,5]triazine-2,4,6-triamine ;
- la 5-{4-[4-(4-butoxy-phénylamino)-6-(6-méthoxy-benzothiazol-2-ylamino)-[1,3,5]triazin-2-ylamino]-phényl}-2-méthyl-furan-3-éthoxycarbonyle ;
- 20 - la 5-{4-[4-(3,5-diméthoxy-phénylamino)-6-(6-méthoxy-benzothiazol-2-ylamino)-[1,3,5]triazin-2-ylamino]-phényl}-2-méthyl-furan-3-éthoxycarbonyle.

25 4. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il consiste  
(a) dans une première étape à faire réagir un composé de formule (IV) suivante :



30 dans laquelle Z est un halogène avec un dérivé aminé de benzothiazole ou un dérivé aminé de phénylbenzothiazole de formule (V) suivante :



35 où R<sub>3</sub> et n ont les mêmes significations indiquées ci-dessus ;  
(b) dans une deuxième étape à faire réagir le composé résultant de l'étape (a) avec une amine R<sub>1</sub>NH<sub>2</sub> où R<sub>1</sub> a les mêmes significations indiquées ci-dessus ;  
(c) dans une troisième étape à faire réagir le composé résultant de l'étape (b) avec une amine R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> où R<sub>2</sub> a les mêmes significations indiquées ci-dessus.

5. Composition destinée à protéger une matière sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire, caractérisée par le fait qu'elle comprend une quantité efficace d'au moins un composé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

10 6. Composition cosmétique photoprotectrice de la peau et/ou les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un support cosmétiquement acceptable une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I) défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

15 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de composé de formule (I).

20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que ledit support cosmétiquement acceptable se présente sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau.

25 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un ou plusieurs filtres complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou UV-B, hydrophiles ou lipophiles, différents desdits premier et deuxième filtres.

30 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que lesdits filtres complémentaires sont choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine autres que ceux définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzoazolyle ; les dérivés de bis-hydroxyphénolbenzotriazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères hydrocarbonés filtres et les silicones filtres.

35 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, à titre d'agents photoprotecteurs UV complémentaires, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

40 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

45 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissement artificiel de la peau.

50 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les

hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

- 5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 14, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.
- 10 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 14, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.
- 15 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.
- 20 18. Utilisation d'au moins un composé de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque 1 à 4 pour la fabrication de compositions destinées à la protection d'un matériau sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.
- 25 19. Utilisation d'au moins un composé de formule (I) pour la fabrication de compositions destinées à protéger des matériaux industriels sensibles au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.
- 30 20. Utilisation selon la revendication 18 ou 19 où les matériaux industriels photosensibles sont des verres organiques et/ou minéraux, des matières plastiques, des textiles.
- 35 21. Utilisation selon la revendication 19 où les compositions destinées à protéger les matériaux industriels photosensibles sont des vernis.
- 40 22. Utilisation d'au moins un composé de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque 1 à 4 pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.
- 45 22. Procédé de protection d'un matériau industriel photosensible, contre les effets néfastes des rayonnements UV, en particulier du rayonnement solaire consistant à incorporer dans ledit matériau une quantité efficace d'un composé de formule (I) tel que défini dans les revendications précédentes ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I) tel que défini dans les revendications précédentes.

23. Procédé de protection d'un matériau industriel photosensible, contre les effets néfastes des rayonnements UV, en particulier du rayonnement solaire consistant à appliquer sur la surface dudit matériau une quantité efficace d'un composé de formule (I) tel que défini dans les revendications précédentes ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I) tel que défini dans les revendications précédentes.

5

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche

2803194

N° d'enregistrement  
nationalFA 582038  
FR 0000018

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	GB 998 368 A (CIBA LIMITED) * le document en entier *	1-23	A61K7/02 A61K7/42
Y	WO 98 25922 A (L'OREAL) 18 juin 1998 (1998-06-18) * le document en entier *	1-23	
-----			
DOMAINE(S) TECHNIQUE(S) RECHERCHÉ(S) (Int.Cl.7)			
C07D A61K			
-----			
1			
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
12 septembre 2000		Allard, M	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			